

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090052

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/24

C08G 59/62

C08G 59/62

(21)Application number : 05-258967

(71)Applicant : YUKA SHELL EPOXY KK

(22)Date of filing : 24.09.1993

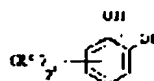
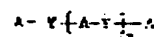
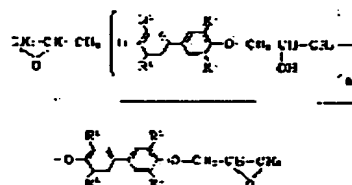
(72)Inventor : MURATA YASUYUKI
NAKANISHI YOSHINORI
OCHI KOICHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition which gives cured products of high stability and strength under elevated temperature conditions, useful for adhesive, etc., comprising a biphenol type epoxy resin and a curing agent of a specific polyhydric phenol resin as essential components.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) a biphenol type epoxy resin of formula I [R1 is H, a halogen, a 1 to 10C alkyl, a phenyl which may be substituted, an aralkyl which may be substituted, an alkoxy; (m) is 0 to 5 on the average] and (B) a curing agent of polyhydric phenolic resin derived from a phenol compound bearing 2 or more hydroxyl groups as essential components. The component B is preferably a compound of formula II [A is a monovalent or a divalent group originated from polyhydric phenol compound of formula III [R2 is H, a 1 to 10C alkyl, a phenyl which may be substituted; p1 is 0 to 2]; Y is a divalent group of formula IV [R6 is H, a 1 to 10C alkyl, a (substituted) phenyl]; (n) is 0 to 10 on the average].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3428699

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90052

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/24	N H Q			
59/62	N J F			
	N J S			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-258967

(22) 出願日 平成5年(1993)9月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成5年5月12日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集第42回
(1993年)」に発表

(71) 出願人 000246239

油化シエルエポキシ株式会社
東京都港区西麻布4丁目17番30号

(72) 発明者 村田 保幸

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル
エポキシ株式会社開発研究所内

(72) 発明者 中西 義則

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル
エポキシ株式会社開発研究所内

(72) 発明者 越智 光一

大阪府吹田市山手町3-3-35

(74) 代理人 弁理士 中谷 守也

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

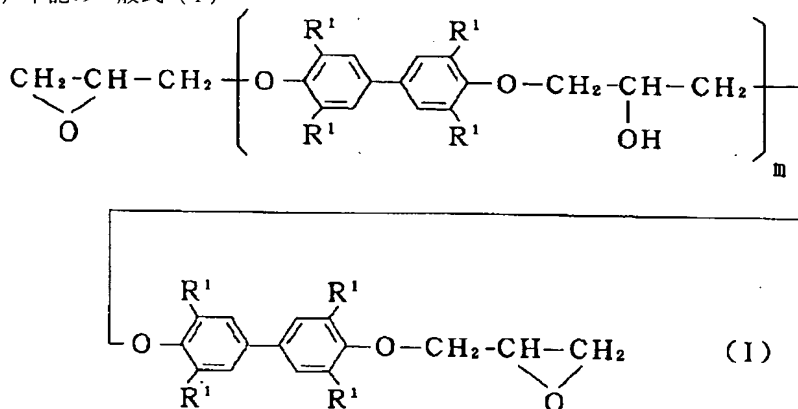
(57) 【要約】

【構成】 ビフェノール型エポキシ樹脂と、芳香族環の互いに隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤とを必須成分として配合したエポキシ樹脂組成物である。

【効果】 耐熱性の高い硬化物、すなわち高温下での安定性と強度に優れた硬化物を与えることができるので、接着、注型、封止、成形、積層等の分野で有利に使用できる。

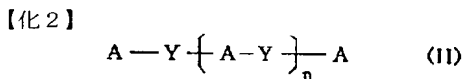
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記の一般式 (I)



(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又はアルコキシ基であり、各 R^1 は互いに同一であっても、異なってもよい。 m は平均値で 0~5 の数である。) で表わされる

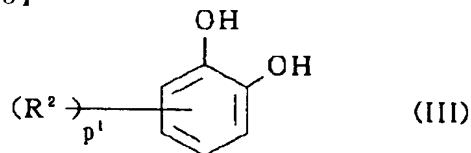
【請求項 2】 (b) 芳香族環の互いに隣接した位置に結合した 2 個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤が、下記の一般式 (II)



で表わされる化合物である請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。前記一般式 (II) における A は、下記の一般式 (III)、一般式 (IV)、一般式 (V)、又は一般式

(VI) で表わされる多価フェノール化合物にもとづく 1 価又は 2 価の基であり、各 A は互いに同一であっても異なってもよく、Y は下記の一般式 (VII)、一般式 (VIII)、一般式 (IX)、又は一般式 (X) で表わされる 2 価の基であり、各 Y は互いに同一であっても異な

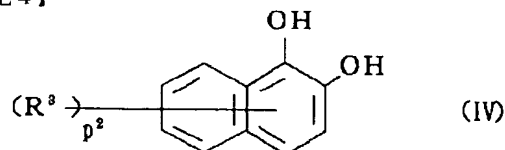
【化 3】



(式中、 R^2 は炭素数 1~10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラル

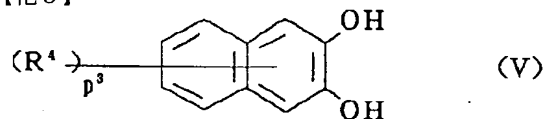
キル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^2 は互いに同一であっても、異なってもよく、 p^1 は 0~2 の整数である。)

【化 4】



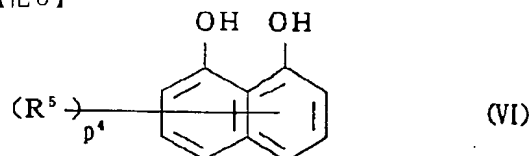
(式中、 R^3 は炭素数 1~10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^3 は互いに同一であっても、異なってもよく、 p^2 は 0~4 の整数である。)

【化 5】



(式中、 R^4 は炭素数 1~10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^4 は互いに同一であっても、異なってもよく、 p^3 は 0~4 の整数である。)

【化 6】



(式中、 R^5 は炭素数 1~10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラル

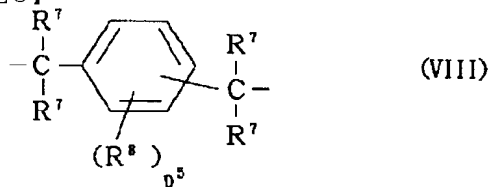
キル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^5 は互いに同一であっても、異なっているとしてもよく、 p^4 は0～4の整数である。)

【化7】



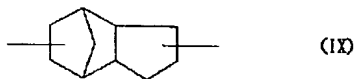
(式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^6 は互いに同一であっても異なっているとしてもよい。)

【化8】

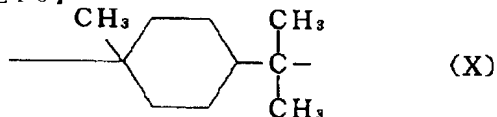


(式中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^7 及び各 R^8 は互いに同一であっても異なっているとしてもよく、 p^5 は0～4の整数である。)

【化9】



【化10】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性が高い硬化物、すなわち高温下での安定性と強度に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高分子材料の使用される用途が広がり、使用条件が苛酷になるにしたがって、高分子材料に対して要求される諸特性は厳しくなっている。ある種の用途では、高分子材料が高温にさらされるため、軟化し強度が不足したり、分解劣化するため、長時間使用できないなどの問題が生じている。

【0003】エポキシ樹脂組成物は、積層、塗装、接着、封止及び成形等の各種の分野で使用されているが、

上記のような理由で、現在一般に用いられているビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物では、要求特性を十分に満足できなくなってきた。

【0004】耐熱性を改良するために、ノボラック型エポキシ樹脂、三官能型エポキシ樹脂、四官能型エポキシ樹脂等の、多官能型エポキシ樹脂の使用が試みられているが、これらの多官能型エポキシ樹脂の硬化物は、高温下での強度が充分ではなく、固く脆いという欠点がある。

【0005】ポリマー第33巻(1992年)第2975頁以下には、ビスフェノール型エポキシ樹脂を、ジアミノジフェニルメタンで硬化させると高温の機械特性に優れた硬化物が得られることが示されているが、アミン系硬化剤を用いた硬化物は、熱安定性に劣ることが知られている。

【0006】一方、フェノール系硬化剤を用いた硬化物は、熱安定性に優れることが知られているが、フェノールノボラックなどの一般的なフェノール系硬化剤を用いてビスフェノール型エポキシ樹脂を硬化させても、充分な高温の機械特性の改良効果は得られない。

【0007】

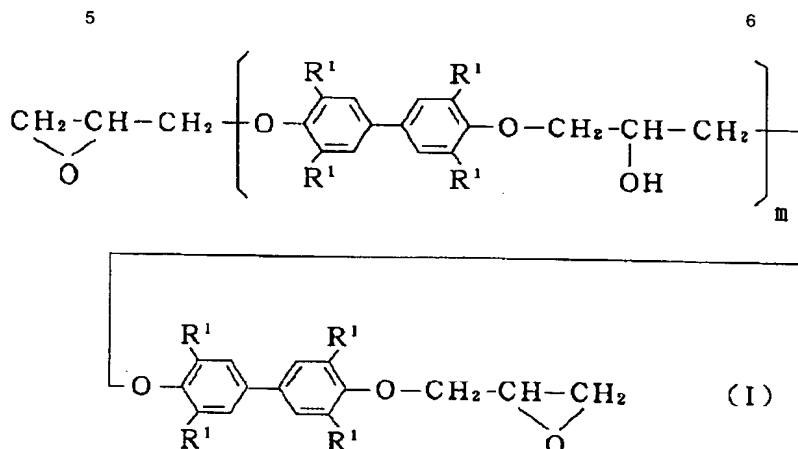
【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性の高い硬化物、すなわち高温下での安定性と強度に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(a)下記の一般式(I)

【0009】

【化11】



【0010】(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又はアルコキシ基であり、各 R^1 は互いに同一であっても、異なってもよい。 m は平均値で0～5の数である。) で表わされるビスフェノール型エポキシ樹脂、及び

【0011】(b) 芳香族環の互いに隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤を必須成分として配合してなる組成物である。

【0012】本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる前記一般式(I)で表わされる(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂は、各種ビスフェノール類とエピハロヒドリンとをアルカリの存在下に、縮合反応させエポキシ樹脂としたものである。

【0013】そのビスフェノール型エポキシ樹脂の製造原料としてのビスフェノール類としては、例えば、4,4'-ビスフェノール、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスフェノール、3,5'-ジメチル-4,4'-ビスフェノール、3,3'-ジブチル-4,4'-ビスフェノール、3,5'-ジブチル-4,4'-ビスフェノール、3,3'-ジフェニル-4,4'-ビスフェノール、3,3'-ジブromo-4,4'-ビスフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスフェノール、3,3'-ジメチル-5,5'-ジブチル-4,4'-ビスフェノール、3,3',5,5'-テトラブチル-4,4'-ビスフェノール、3,3',5,5'-テトラブromo-4,4'-ビスフェノールなどがあげられる。

【0014】これらのビスフェノール類の1種または2種以上の混合物に常法によりエピハロヒドリンを反応させれば、本発明で用いられる(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂が得られる。

【0015】また、油化シェルエポキシ社より3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスフェノールから誘導されたエポキシ樹脂として、商品名“エピコ

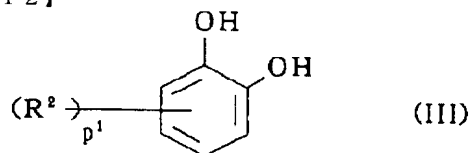
ート YX4000”が、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスフェノールから誘導されたエポキシ樹脂と4,4'-ビスフェノールから誘導されたエポキシ樹脂の混合物として商品名“エピコート YL6121”が市販されているから、これらの市販品を用いて本発明のエポキシ樹脂組成物を調製することができる。

【0016】次に、本発明のエポキシ樹脂組成物に必須成分として配合される(b)多価フェノール樹脂硬化剤は、芳香族環の互いに隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂である。

【0017】その芳香族環の互いに隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物としては、下記の一般式(III)、一般式(IV)、一般式(V)及び一般式(VI)で表わされる化合物があげられる。

【0018】

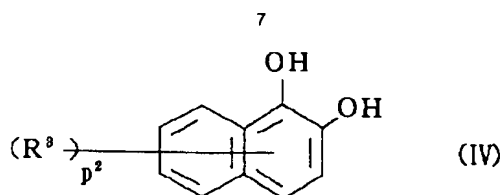
【化12】



【0019】(式中、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^2 は互いに同一であっても、異なってもよく、 p^1 は0～2の整数である。)

【0020】

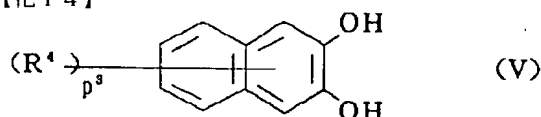
【化13】



【0021】(式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^3 は互いに同一であっても、異なっ

【0022】

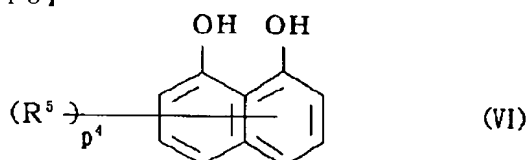
【化14】



【0023】(式中、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^4 は互いに同一であっても、異なっ

【0024】

【化15】



【0025】(式中、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R^5 は互いに同一であっても異なっ

【0026】それらの芳香族環の隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物の具体例としては、たとえば、カテコール、メチルカテコール、ジメチルカテコール、ブチルカテコール、フェニルカテコール、メトキシカテコール、ピロガロール、メチルヒドロキノン、テトラヒドロキシベンゼン、プロモカテコール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、メチル-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、ジメチル-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、ブチル-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、メトキシ-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシ-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、プロモ-1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、メチル-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、ジメチル-2, 3-ジヒドロキ

シナフタレン、ブチル-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、メトキシ-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシ-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシ-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、プロモ-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、メチル-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、ジメチル-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、ブチル-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、メトキシ-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシ-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシ-1, 8-ジヒドロキシナフタレン、プロモ-1, 8-ジヒドロキシナフタレンなどがあげられる。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤として用いられる(b)多価フェノール樹脂は、上記のような芳香族環の隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂であるが、その多価フェノール樹脂の製法には特に制約はない。一般的には、上記の芳香族環の隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物とカルボニル基を持つ化合物との付加縮合反応、不飽和結合を持つ化合物との付加反応、 α -ヒドロキシアルキルベンゼン類又は α -アルコキシアルキルベンゼン類との縮合反応などの反応を用いてオリゴマー化し樹脂とする方法が用いられている。

【0028】そのカルボニル基を持つ化合物としては、各種アルデヒド類又はケトン類があげられるが、具体例としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキザール、テレフタルアルデヒド、アセトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどがあげられる。

【0029】また、その不飽和結合を持つ化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジイソプロペニルナフタレン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、テルペン類などがあげられる。

【0030】カルボニル基と不飽和結合を持つ化合物としては、たとえば、クロトンアルデヒド、イソプロペニルアセトフェノンなどがあげられる。

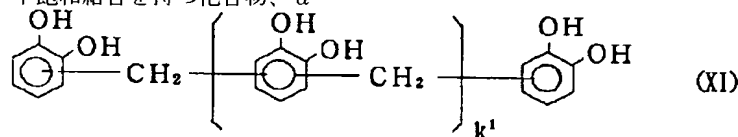
【0031】さらに、 α -ヒドロキシアルキルベンゼン類又は α -アルコキシアルキルベンゼン類としては、たとえば α , α' -ジヒドロキシキシレン、 α , α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ジメトキシキシレン、ジヒドロキシメチルベンゼン、トリヒドロキシメチルベンゼン、トリヒドロキシメチルフェノール、ジヒドロキシメチルクレゾール、テトラヒドロキシメチルビスフェノールAなどがあげられる。

【0032】芳香族環の隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物をオリゴマー化し樹脂とするためのカルボニル基を持つ化

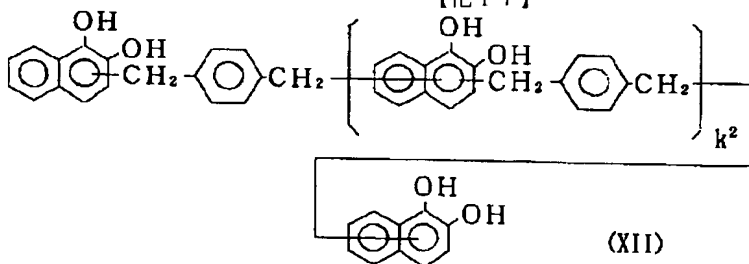
化合物、不飽和結合を持つ化合物、 α -ヒドロキシアルキルベンゼン類又は α -アルコキシアルキルベンゼン類との反応は、一般的な反応方法が用いられる。すなわち、酸性触媒の存在下に、20～200℃の温度で1～20時間反応させる。

【0033】その反応に際しては、芳香族環の隣接した位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物のほか、場合によっては他のフェノール類を併用して反応させることができる。他のフェノール類の併用量は、フェノール類の混合物全体に対して、50重量%以下が好ましい。他のフェノール類の併用量が多くなりすぎると本発明の効果が十分に発揮できなくなる。

【0034】その反応で用いる全フェノール類に対するカルボニル基を持つ化合物、不飽和結合を持つ化合物、 α -ヒドロキシアルキルベンゼン類又は α -アルコキシアルキルベンゼン類の使用割合が多くなるほど製造される多価フェノール樹脂の分子量が大きくなり耐熱性は向上するが、高粘度となり成形時の取扱い性が悪くなるので、使用目的等に応じてそれらの使用割合を調整する必要がある。通常は、全フェノール類1モルに対してカル



【0039】(式中、 k^1 は平均値で0～10の数である。)

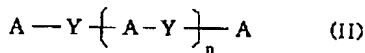


【0041】(式中、 k^2 は平均値で0～10の数である。)

【0042】そして、一般的にいて、上記の種々の方法で製造される多価フェノール樹脂のうちで、本発明の(b)多価フェノール樹脂硬化剤として特に適するものは、下記の一般式(II)で表わされる多価フェノール樹脂である。

【0043】

【化18】



【0044】前記一般式(II)におけるAは、下記の一般式(III)、一般式(IV)、一般式(V)、又は一般式

ヒドロキシアルキルベンゼン類又は α -アルコキシアルキルベンゼン類の使用量は0.1～1.0モル、好ましくは、0.2～0.8モルである。

【0035】その酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸、酸性を示す有機酸塩類、フッ化ホウ素酸、ヘテロポリ酸類、活性白土等の酸性触媒が使用できる。酸性触媒の使用量は、全フェノール類100重量部に対して0.1～5重量部である。

【0036】その反応においては、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の不活性溶剤が用いられ、さらに触媒などの縮合反応条件を選択することにより、ケトン系溶剤も用いることができる。

【0037】このようにして製造される多価フェノール樹脂硬化剤は、例えば、カテコールとホルムアルデヒドとの反応で製造した場合は、下記の構造式(XI)で表わされる多価フェノール樹脂となり、1,2-ジヒドロキシナフタレンと α, α' -ジヒドロキシキシレンとの反応で製造した場合は、下記の構造式(XII)で表わされる多価フェノール樹脂となる。

【0038】

【化16】

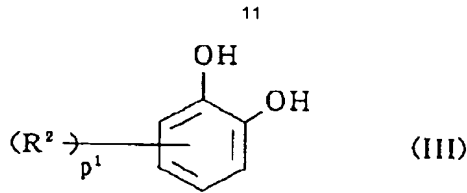
【0040】

【化17】

(VI)で表わされる多価フェノール化合物にもとづく1価又は2価の基であり、各Aは互いに同一であっても異なってもよく、Yは下記の一般式(VII)、一般式(VIII)、一般式(IX)、又は一般式(X)で表わされる2価の基であり、各Yは互いに同一であっても異なってもよく、nは平均値で0～10の数である。

【0045】

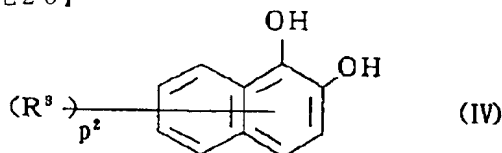
【化19】



【0046】（式中、R² は炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R² は互いに同一であっても、異な

【0047】

【化20】



【0052】（式中、R⁵ は炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R⁵ は互いに同一であっても、異な

【0053】

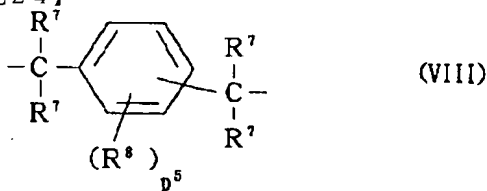
【化23】



【0054】（式中、R⁶ は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R⁶ は互いに同一であつても異なつていてもよい。）

【0055】

【化24】

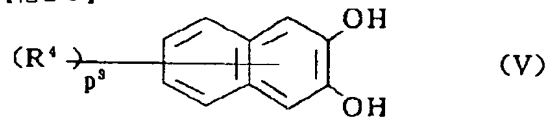


【0056】（式中、R⁷ 及び R⁸ はそれぞれ水素原

【0048】（式中、R³ は炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R³ は互いに同一であっても、異なつていてもよく、p² は 0～4 の整数である。）

【0049】

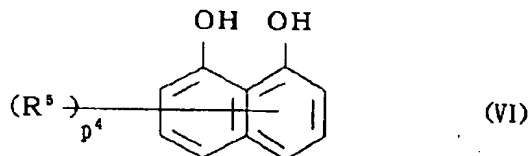
【化21】



【0050】（式中、R⁴ は炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R⁴ は互いに同一であっても、異なつていてもよく、p³ は 0～4 の整数である。）

【0051】

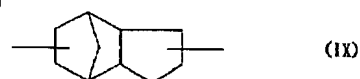
【化22】



子、炭素数 1～10 のアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、アルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子であり、各 R⁷ 及び各 R⁸ は互いに同一であっても異なつていてもよく、p⁵ は 1～4 の整数である。）

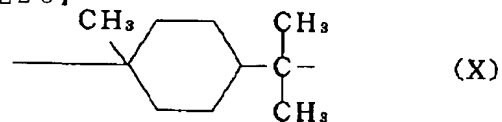
【0057】

【化25】



【0058】

【化26】



【0059】本発明において、エポキシ樹脂硬化剤として、特に (b) 芳香族環の互いに隣接した位置に結合した 2 個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤を用いる。その理由は、芳香族環に結合した 1 個のフェノール性水酸基を持つフェノール化合物より誘導されるフェノール樹脂硬化剤を用いると、高温において十分な強度を有する硬化物が得られない。

【0060】また、芳香族環の互いに離れた位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導されるフェノール樹脂硬化剤を用いた場合も、高温において十分な強度を有する硬化物が得られない。

【0061】本発明のエポキシ樹脂組成物は、以上詳述した(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂と(b)芳香族環の隣接する位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物であるが、このエポキシ樹脂組成物にはビスフェノール型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を混合使用することができる。

【0062】その混合することができる他のエポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール系化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸などの種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などがあげられる。

【0063】それらビスフェノール型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の使用割合は、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部に対して200重量部以下が好ましい。ビスフェノール型以外のエポキシ樹脂の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に発揮されなくなる。

【0064】また本発明のエポキシ樹脂組成物には、(b)芳香族環の隣接する位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物から誘導された多価フェノール樹脂硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤を混合使用することができる。

【0065】その混合することができる他の硬化剤としては、たとえば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、テルペンフェノール樹脂などの種々のフェノール樹脂類や種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フ

エノール樹脂等の各種のフェノール樹脂類、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン類などがあげられる。

【0066】それら他のエポキシ樹脂硬化剤の使用割合は、(b)芳香族環の隣接する位置に結合した2個以上のフェノール性水酸基を持つ多価フェノール化合物より誘導された多価フェノール樹脂硬化剤100重量部に対して200重量部以下が好ましい。他のエポキシ樹脂硬化剤の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に発揮されなくなる。

【0067】本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の一般のエポキシ樹脂組成物と同様に、各種添加剤を配合することができる。それら各種添加剤としては、たとえば、硬化促進剤、充填材、カップリング剤、難燃剤、可塑剤、溶剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられ、必要に応じて適宜に配合することができる。

【0068】その硬化促進剤としては、たとえば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミンなどのアミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィンなどの有機リン化合物などがあげられる。

【0069】その充填材としては、たとえば熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどがあげられる。また、その難燃剤としては、たとえば、三酸化アンチモン、リン酸などがあげられ、さらに使用するエポキシ樹脂の一部を臭素化エポキシ樹脂として用いることによって難燃化することができる。

【0070】本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性が高い硬化物、すなわち高温下での安定性と強度に優れた硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成型、積層等の用途に有利に用いることができる。

【0071】

【実施例】以下に、多価フェノール樹脂硬化剤製造例、実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

【0072】多価フェノール樹脂硬化剤製造例1
温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量1000mlの三口フラスコに、カテコール330g、メチルイソブチルケトン300g、及びシユウ酸5gを仕込み、80℃に昇温して均一に溶解させた。次いで、36%ホルムアルデヒド水溶液175gを、前記の溶解液の内温を80℃に保ちながら、1時間かけて滴下した。その後90℃で3時間保って反応させた。続いて、次第に昇温しながら水とメチルイソブチルケトンとを留去し、最終的に180℃、3mmHgの減圧下で3時間保って水とメチルイソブチルケトンと未反応のカテコールを完全に除去

し、カテコール／ホルムアルデヒド縮合化合物である多価フェノール樹脂硬化剤を得た。

【0073】この多価フェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基当量 59 g/eq. 、軟化点 87°C の黄赤色の固体であった。

【0074】多価フェノール樹脂硬化剤製造例 2

製造例 1 で用いた 36% ホルムアルデヒド水溶液 175 g の代りに、 α, α' -ジヒドロキシキシレン 290 g を用い、そのほかは製造例 1 と同様にして縮合反応を行

って、カテコール／ α, α' -ジヒドロキシキシレン縮合化合物である多価フェノール樹脂硬化剤を得た。

【0075】この多価フェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基当量 138 g/eq. 、軟化点 81°C の黄赤色の固体であった。

【0076】多価フェノール樹脂硬化剤製造例 3

製造例 1 で用いたカテコール 330 g の代りに、2, 3-ジヒドロキシナフタレン 530 g を用い製造例 1 と同様に縮合反応を行って、2, 3-ジヒドロキシナフタレン／ホルムアルデヒド共縮合化合物である多価フェノール樹脂硬化剤を得た。

【0077】この多価フェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基当量 91 g/eq. 、軟化点 102°C の赤褐色の固体であった。

【0078】多価フェノール樹脂硬化剤製造例 4

製造例 1 で用いたカテコール 330 g の代りに、ハイドロキノン 330 g を用い製造例 1 と同様に縮合反応を行なわせて、ハイドロキノン／ホルムアルデヒド縮合化合物である多価フェノール樹脂硬化剤を得た。

【0079】この多価フェノール樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基当量 60 g/eq. 、軟化点 85°C の赤褐色の固体であった。

【0080】実施例 1～4

比較例 1～4

表 1 に示したように、エポキシ樹脂として 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールから誘導された市販のエポキシ樹脂、4, 4'-ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂と 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂の混合物である市販のエポキシ樹脂、又はオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をそれぞれ用い、また硬化剤として上記の製造例 1～4 で得られた各多価フェノール樹脂硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、又は市販のフェノールノボラック樹脂をそれぞれ用い、硬化促進剤としていずれもトリフェニルホスフィンを用いて、各エポキシ樹脂組成物を配合した。

【0081】すなわち、まずエポキシ樹脂と硬化剤を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で 5 分間溶融混合し、次いで硬化促進剤を加え素早く混合した後、金型に流し込んで 180°C で 8 時間硬化させた。

【0082】その硬化物を切削して、曲げ強度測定用試験片及び熱安定性測定用試験片を得、それらの試験片の高温での曲げ強度及び熱安定性を試験した結果は表 1 に示すとおりであった。実施例 1～4 の各成形材料は、比較例 1～4 の成形材料に較べて高温での曲げ強度及び熱安定性がともに優れた硬化物を与え、高温で使用される成形材料に適するものであった。

【0083】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エポキシ樹脂 #1 配 合 量	A 100	B 100	A 100	A 100	C 100	A 100	A 100	A 100
硬 化 剤 配 合 量	製造例 1 32	製造例 1 34	製造例 2 74	製造例 3 49	製造例 1 28	ジアミノジフェ ニルメタン 27	フェノールノボ ラック樹脂 #2 55	製造例 4 32
硬化促進剤 トリフェニルホスフィン 配 合 量	1	1	1	1	1	0	1	1
曲げ強度 200℃(Kg/cm ²)	3.2	3.6	3.0	3.1	0.3	3.0	0.2	0.5
熱安定性 #3 (℃)	405	403	390	403	399	375	396	405
硬 化 物 物 性								

【0084】表1の注:

エポキシ樹脂 (*1)

A: 3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂 (油化シエルエポキシ社商品名 エピコート YX4000、エポキシ当量186)

B: 4, 4' -ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂と3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂の混合物 (油化シエルエポキシ社商品名 エピコート YL6121、エポキシ当量172)

C: オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シエルエポキシ社商品名 エピコート 180S65、エポキシ当量210)

*2... 群栄化学社製 フェノールノボラック樹脂、水酸基当量103、軟化点85℃

*3... 熱天秤を用いて5%重量減少温度を求めた。

【0085】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性の高い硬化物、すなわち高温下での安定性と強度に優れた硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成形、積層等の用途に有利に用いることができる。